Beiträge zur Kenntnis der Platinmetalle.

I. Zur quantitativen Bestimmung des Rhodiums.
II. Ueber Hexabromoirideate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt

von

Michael Rieß
geprüftem Lehramtskandidaten
aus Lauf a. P.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Dezember 1909.

Lauf a. P.
Druck der Buchdruckerei von Heinr. Bachmann in Lauf a. P.

I. Zur quantitativen Bestimmung des Rhodiums.

Bekanntlich haben A. Gutbier und G. Hofmeier[1]) bei ihren Untersuchungen über kolloide Metalle gefunden, dass Hydrazinhydrat auch Rhodiumverbindungen zu Metall reduziert. Eine von den genannten Forschern im Anschluss an diese Beobachtung begonnene Arbeit über die Verwertung von Hydrazin zur quantitativen Bestimmung des Rhodiums wurde abgebrochen, da kurz nach dem Erscheinen der Abhandlung von A. Gutbier und G. Hofmeier eine Mitteilung von P. Jannasch und O. von Mayer[2]) erschien, nach der diese das verschiedenartige Verhalten von Gold- und Rhodiumverbindungen gegen Hydrazinsalze zur quantitativen Trennung des Goldes von Rhodium benützen würden. Da aber P. Jannasch und O. von Mayer bis jetzt noch keine analytischen Belege für dieses neue Trennungsverfahren gegeben haben, wurde die von A. Gutbier und G. Hofmeier begonnene Untersuchung von mir wieder aufgenommen und zu Ende geführt.

Die analytische Untersuchung erstreckte sich auf zwei Klassen von Rhodiumverbindungen höherer Ordnung: von Einlagerungsverbindungen wurden benützt Chloropentamminrhodiumchlorid sowie das entsprechende Bromobromid, von Anlagerungsverbindungen einige von den Halogenosalzen, die A. Gutbier und A. Hüttlinger[3]) kürzlich beschrieben haben.

---

1) J. prakt. Chem. [2] **71**, 452 [1905].
2) Ber. **38**, 2130 [1905].
3) Ber. **41**, 210 [1908].

Alle Produkte waren hervorragend rein: Die Acidopentamminsalze stammten von Atomgewichtsbestimmungsmaterial[1]), die Halogenosalze noch von der früheren Untersuchung Hüttlingers her. Sämtliche Produkte waren nach anderen Methoden vielfach analysiert.

Die ersten Versuche erstreckten sich darauf, nachzuweisen, in welcher Art und Weise Rhodiumverbindungen durch Hydrazin reduziert werden. Dabei wurde folgendes gefunden:

Hydrazinsulfat, bzw. Hydrazinchlorhydrat wirken weder in neutraler noch in saurer Lösung auf Rhodiumverbindungen ein. Enthält die Flüssigkeit aber Alkali in ganz geringem Ueberschusse, so tritt je nach der Konzentration der Flüssigkeiten schon nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur eine Reduktion unter Hydrosolbildung bzw. Abscheidung eines metallglänzenden Niederschlages ein. Durch diese Erkenntnis war der Weg, auf dem die Bestimmung ausgeführt werden konnte, vorgezeichnet.

Eine zweite Bestimmungsreihe richtete sich darauf, nachzuweisen, ob die Reduktion vollständig verläuft, bzw. quantitativ erzielt werden kann:

Man fand, daß schon geringe Mengen von Hydrazin imstande sind, größere Mengen von Rhodiumverbindungen bei Gegenwart von Alkali des gesamten Rhodiumgehaltes zu berauben. Nur in zwei Fällen, die hier nicht berücksichtigt werden sollen, da bei ihnen in sehr großer Verdünnung gearbeitet wurde, enthielt das Filtrat, wie sich beim Einengen zeigte, noch Spuren von Rhodium. In allen anderen Fällen ließ sich nicht die geringste Spur des Metalls mehr nachweisen. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß Prüfungen auf vollständige Abscheidung in allen Fällen ausgeführt werden müssen.

Die dritte Reihe von Bestimmungen erstreckte sich auf den Nachweis der Zusammensetzung des durch Hy-

1) Vergl. die Dissert. von A. Hüttlinger, K. Renz und H. Dittmar, Erlangen 1907/1908.

drazin unter den oben geschilderten Verhältnissen ausgeschiedenen Niederschlages:

Es wurde genau untersucht, ob es möglich sei, aus dem Niederschlag das Alkali unter Anwendung geeigneter Versuchsbedingungen quantitativ zu entfernen, ob der Niederschlag wasserfrei sei und reines Metall oder eine Sauerstoffverbindung darstelle. Zu diesem Zweck wurden in weiter unten beschriebener Weise aus Chloropentammin-rhodiumchlorid unter verschiedenen Bedingungen, d. h. aus verschieden konzentrierten Lösungen, Niederschläge gefällt, die teils prächtig metallglänzend, teils tiefschwarz, amorph und pulverförmig waren. Alle Niederschläge wurden, nachdem sie sorgfältigst mit heißem Wasser behandelt waren, zentrifugiert[1]), und dann im evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Erwärmen beim Trocknen der Substanz mußte vermieden werden, da Rhodium schon bei relativ geringer Temperaturerhöhung an der Luft oxydiert wird.

Die Prüfung auf eventuell vorhandenes Wasser und auf etwaigen Gehalt an Sauerstoff erfolgte in der von C. Paal und Conrad Amberger[2]) bei der Untersuchung von Palladium angewandten Methode. Ich benützte den sehr handlichen Apparat, der, von A. Gutbier konstruiert, im Erlanger Laboratorium zu Atomgewichtsbestimmungen vielfach ausgezeichnete Dienste geleistet hat[3]) und der gestattet, Substanzen abwechselnd im Wasserstoff- oder sauerstoffreiem Kohlendioxydstrome zu erhitzen, ohne daß sie mit atmosphärischer Luft in Berührung kommen.

a. Die Wasserbestimmungen wurden so ausgeführt, daß man in das tarierte Porzellanschiffchen die Substanz einwog und in sauerstoffreiem Kohlendioxydstrome eine halbe Stunde auf 260° erhitzte, nachdem die Luft aus dem Apparate durch reines Kohlendioxyd verdrängt war. Die Röhre war durch

1) Vergl. Th. W. Richards, Ber. **40**, 2771 [1907].
2) Ber. **38**, 1338 [1905].
3) J. prakt. Chem. [2] **79**, 467 [1909].

ein gewogenes Chlorcalciumrohr abgeschlossen, das zur Aufnahme von etwa ausgetretenem Wasser diente. Man ließ unter Kohlendioxyd vollständig erkalten und verdrängte aus dem Chlorcalciumrohr das Kohlendioxyd durch reine und trockene Luft. Schließlich wog man das Chlorcalciumrohr sowie das mit Substanz gefüllte Porzellanschiffchen. So wurden folgende Resultate erhalten:

a. Metallglänzende Niederschläge:

1) 0,8275 g Sbst.: 0,0024 g = 0,29% H_2O.
2) 0,4304 g Sbst.: 0,0012 g = 0,26% H_2O.
3) 1,2408 g Sbst.: 0,0037 g = 0,29% H_2O.

b. Tiefschwarzes, amorphes Pulver:

1) 0,5252 g Sbst.: 0,0166 g = 3,14% H_2O.
2) 0,9345 g Sbst.: 0,0373 g = 3,88% H_2O.
3) 1,8200 g Sbst.: 0,0773 g = 4,24% H_2O.
4) 0,3020 g Sbst.: 0,0124 g = 4,10% H_2O.

Das Wasser ließ sich bereits bei 105° vollständig entfernen; doch wurde, wie erwähnt, bei den Bestimmungen selbst eine Temperatur von 260°, die mittels eines kleinen Asbeströhrenofens konstant erhalten wurde, angewandt. Man erkennt aus diesen Resultaten, daß die metallglänzenden Niederschläge weniger Wasser enthielten als die amorphen, schwarzen Pulver.

b. Sauerstoffbestimmungen: Das Schiffchen, das nach dem Austreiben des Kohlendioxyds wasserfrei vorlag, wurde abermals in den Apparat gebracht, in dem man die Luft, bzw. das Kohlendioxyd nun durch reinen Wasserstoff ersetzte. Man erhitzte wiederum eine halbe Stunde auf 260°, ließ unter sauerstoffreiem Kohlendioxyd erkalten und wog abermals das Schiffchen sowie das Chlorcalciumrohr, aus dem man das Kohlendioxyd wieder durch reine, trockene Luft verdrängt hatte. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

a. Metallglänzende Niederschläge: Alle untersuchten Präparate waren vollkommen frei von Sauerstoff.

b. Schwarze, amorphe Pulver: Von fünf untersuchten Proben enthielten nur zwei Sauerstoff und zwar:

1) 1,9244 g Sbst.: 0,0062 g = 0,32% O,
2) 1,700 g Sbst.: 0,0033 g = 0,19% O.

Die geringen Mengen von Sauerstoff, die in den beiden Präparaten gefunden wurden, sind zweifelsohne erst beim Trocknen der Substanz aufgenommen worden, die ja in relativ großer Menge vorlag. Man ersieht wiederum, daß die metallglänzenden Niederschläge, die sich als frei von Sauerstoff erwiesen, für analytische Zwecke brauchbarer sind als die schwarzen Pulver.

Schließlich wurde noch folgender Versuch angestellt: Man wog von einem metallglänzenden Niederschlage 1,5000 g in ein tariertes Porzellanschiffchen ein und brachte dieses in ein beiderseits offenes Verbrennungsrohr, das man auf der einen Seite mit dem Kohlendioxydapparat verband und auf der anderen Seite mit einem mit Kalilauge gefüllten Azotometer abschloß. Das Glasrohr ruhte im Verbrennungsofen. Nachdem die Luft durch Kohlendioxyd quantitativ verdrängt worden war, erhitzte man unter ständigem Durchleiten des inaktiven Gases die Substanz im Verbrennungsofen auf die höchste erreichbare Temperatur und ließ dann eine Stunde erkalten. Im Azotometer fand sich nach Beendigung des Versuches eine geringe, unmeßbare Menge von Gas vor. Hiedurch werden die oben kurz erwähnten Resultate glänzend bestätigt.

c. Alkalibestimmungen: Sämtliche untersuchten Niederschläge, auch die später bei den Analysen erhaltenen, kochte man mit großen Mengen von Wasser aus; auf Zusatz von Phenolphtaleïn bildete sich nicht einmal bei Siedehitze die geringste Rotfärbung: Ein schöner Beweis dafür, daß unter den von uns gewählten Bedingungen die Niederschläge alkalifrei erhalten wurden.

Für die Möglichkeit, bei den Bestimmungen selbst immer die metallglänzenden Niederschläge zu erhalten, die, wie aus den Vorversuchen hervorgeht, weit brauchbarer sind als die schwarzen pulverförmigen, genügt es, nicht zu stark konzentrierte Lösungen der Rhodiumverbindungen anzuwenden. Wir haben immer unter solchen Bedingungen

gearbeitet, daß zunächst nach dem Zusatz des Hydrazinsulfates zu der wenig überschüssige Kalilauge enthaltenden Flüssigkeit immer das flüssige Hydrosol des Rhodiums vorübergehend gebildet wurde. Dieses zersetzte sich dann rasch unter Abscheidung der gewünschten Rhodiummodifikation.

Arbeitet man dagegen mit siedend heißen, so konzentrierten Lösungen, daß die Reduktion augenblicklich bis zur Abscheidung des Rhodiums weiterschreitet, so erhält man stets amorphe schwarze Produkte, die sich relativ schlecht auswaschen lassen und deren Entstehung wir daher durch unsere Arbeitsweise verhindert haben.

Der Analysengang selbst gestaltet sich sehr einfach folgendermaßen:

1) Einlagerungsverbindungen: Abgewogene Mengen von Chloropentamminrhodiumchlorid, bzw. von dem entsprechenden Bromobromid wurden unter Zugabe von wenig Kalilauge in etwa 200 ccm heißem Wasser gelöst und die klare Flüssigkeit mit Hydrazinsulfat, das man vor den Versuchen noch einmal umkrystallisiert hatte, und in konzentrierter wässriger Lösung anwandte, vermischt. Man stellte die Bechergläser mit einem Uhrglas bedeckt auf ein siedendes Wasserbad und beobachtete, wie das zunächst gebildete Rhodiumsol sich schnell und vollständig zersetzte. Die glänzenden Metallflitter legten sich teils an den Wandungen, teils am Boden der Bechergläser leicht an. Gleichzeitig trat eine lebhafte Gasentwicklung auf, die von der durch den äußerst fein verteilten Niederschlag bewirkten katalytischen Zersetzung des Hydrazins hervorgerufen wird, allmählich nachläßt und schließlich vollständig aufhört. Auch neue Mengen von Hydrazinsulfatlösung, die man zur Prüfung auf quantitative Ausfällung hinzufügt, werden nach kurzer Zeit unter den gleichen Erscheinungen mit großer Geschwindigkeit zersetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung findet man in der Flüssigkeit nicht mehr die geringste Spur von Hydrazin vor. Durch diese Gasentwicklung wird

gleichzeitig der, wie oben gesagt, an den Wandungen des Becherglases sich nur leicht anlegende Niederschlag abgelöst, sodaß man schließlich die gesamte Menge des reduzierten Rhodiums am Boden des Becherglases vorfindet. Etwa doch noch in vereinzelten Fällen an den Gefäßwandungen sitzendes Metall konnte teils durch Abspritzen mit warmem Wasser, teils mit Hilfe einer Federfahne leicht und vollständig entfernt werden. Zur Zerstörung des eventuell vorhandenen festen Rhodiumsols wurde das Reaktionsgemisch, nachdem vollständige Fällung konstatiert worden war, auf dem Asbestteller etwa eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten. Dann ließ man etwas abkühlen und goß, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln, die über ihm stehende, wasserhelle Flüssigkeit durch ein kleines quantitatives Filter ab. Der Niederschlag selbst wurde nun so oft mit geringen Wassermengen, die man durch das gleiche Filter abgoß, ausgekocht, bis das zuletzt durch das Filter geflossene Wasser mit Phenolphtaleïn in der Siedehitze nicht mehr reagierte.

Wir fanden, daß dieses Verfahren viel eher zum Ziele führt, als wenn man den Niederschlag auf dem Filter selbst auswaschen würde.

Wenn nun das Waschwasser als alkalifrei erkannt worden war, spülte man den Niederschlag quantitativ auf das Filter über und wusch ihn noch weiter sorgfältig mit heißem Wasser aus. Man trocknete den Niederschlag mit Filter bei 105°, veraschte das Filter getrennt vom Niederschlage in einem gewogenen Rosetiegel, bzw. was bei einiger Uebung ganz gut gelingt, im gewogenen Porzellanschiffchen, gab dann das Rhodium hinzu und glühte erst kurze Zeit an der Luft, dann im Wasserstoff- und schließlich in einem reinen Kohlendioxydstrome, in dem man auch erkalten ließ. Das Verfahren wurde bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz wiederholt.

Filtrat und Waschwässer wurden auf ein angemessenes Volumen eingedampft, die Flüssigkeit mit etwas Hy-

drazinsulfat versetzt und bei den hier mitgeteilten Analysen als rhodiumfrei erkannt. Folgende Resultate wurden gefunden:

a) Chloropentamminrhodiumchlorid:

0,1520 g Sbst. : 0,0534 g Rh. — 0,1899 g Sbst. : 0,0663 g Rh. — 0,2224 g Sbst. : 0,0775 g Rh. — 0,3012 g Sbst. : 0,1061 g Rh. — 0,6001 g Sbst. : 0,2113 g Rh. — 0,7574 g Sbst. : 0,2679 g Rh.

$Rh\,[NH_3]_5\,Cl_3$. Ber. Rh 34,95.

Gef. Rh 35,13; 34,91; 34,85; 35,22; 35,21; 35,37.

b). Bromopentamminrhodiumbromid:

0,0928 g Sbst. : 0,0224 g Rh. — 0,1213 g Sbst. : 0,0296 g Rh. — 0,1692 g Sbst. : 0,0410 g Rh.

$Rh\,[NH_3]_5\,Br_3$. Ber. Rh 24,05.

Gef. Rh 24,13; 24.40; 24,23;

2) Anlagerungsverbindungen: Bekanntlich wird[1]) aus Alkalihalogenorhodiatlösungen durch Kalilauge, bzw. Natronlauge wasserhaltiges Rhodihydroxyd gefällt, das sich im Ueberschuß des Fällungsmittels mit rein gelber Farbe vollständig klar auflöst, aber auf Zusatz von Wasser zum Teil wieder ausgeschieden wird. Wir fanden, daß eine solche Abscheidung auch beim Erwärmen der durch Alkali bewirkten gelb gefärbten Lösung auftritt und daß dann das Produkt von Alkalilauge verschiedenster Konzentration nicht wieder aufgenommen wird.

Infolgedessen wurde der Analysengang bei der Verwendung der Halogenosalze wie folgt geändert:

Die abgewogene Menge der Substanz wurde, eventuell unter Hinzufügen einiger Tropfen der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure, in warmem Wasser gelöst, die Lösung dann auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit Kalilauge bis zur Lösung des sich zunächst bildenden Niederschlages versetzt. Man fügte Hydrazinsulfatlösung hinzu, ließ das Gemisch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, und brachte erst dann die bedeckten Bechergläser auf das siedende Wasserbad.

---

1) Claus, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854, S. 67.

Die schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnende Reduktion verläuft nun vollständig und schnell. Die weitere Behandlung des abgeschiedenen Niederschlages, bzw. des Filtrates ergibt sich aus dem unter 1) beschriebenen Verfahren.

Erhalten wurden folgende Resultate:

a. Kaliumpentachlororhodiat:

0,1780 g Sbst. : 0,0488 g Rh. — 0,1823 Sbst. : 0,0501 g Rh.

K_2 Rh Cl_5, H_2O. Ber. Rh 27,34.

Gef. Rh 27,42; 27,48.

b. Ammoniumpentachlororhodiat:

0,1702 g Sbst. : 0,0517 g Rh.

$(NH_4)_2$ Rh Cl_5, H_2O. Ber. Rh 30,78.

Gef. Rh 30,37.

c. Cäsiumpentachlororhodiat:

0,1572 g Sbst. : 0,0296 g Rh.

Cs_2 Rh Cl_5, H_2O. Ber. Rh 18,25.

Gef. Rh 18,82.

d. Ammoniumpentabromorhodiat:

0,1234 g Sbst. : 0,0247 g Rh.

$(NH_4)_2$ Rh Br_5. Ber. Rh 19,11.

Gef. Rh 20,01.

Durch diese Versuche dürfte nachgewiesen sein, daß Hydrazin sich zur quantitativen Bestimmung des Rhodiums in zufriedenstellender Weise eignet. Nach Beendigung dieser Versuche haben A. Gutbier und L. von Müller[1]) festgestellt, daß sich Hydrazin auch zur quantitativen Trennung des Rhodiums von den Halogenen verwenden läßt.

1) Ber. **42**, 2205 [1909].

II. Ueber Hexabromoirideate.

Einleitung.

Vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Kenntnisse über Iridiumverbindungen zu erweitern, und zwar veranlaßte mich Herr Prof. Dr. A. Gutbier zu der Arbeit über die Bromoverbindungen des vierwertigen Iridiums, angeregt durch die unter seiner Leitung im hiesigen Laboratorium dargestellten entsprechenden Chloroverbindungen.

Es drängte sich diese Arbeit um so mehr auf, als seit 1864 nicht mehr über die Bromverbindungen des Iridiums gearbeitet wurde und so mit einer kleinen Abänderung noch heute gilt, was damals Birnbaum[1]) in seiner Dissertation aussprach, nämlich, „es sei auffällig, daß bisher noch niemand versucht habe, auch die Bromverbindungen des Iridiums darzustellen." Denn abgesehen von einigen Voruntersuchungen enthält die Arbeit Birnbaums manche Anregungen, die aber anscheinend wenig Beachtung fanden, sodaß es angebracht ist, auf sie wieder einmal hinzuweisen.

Birnbaum verbreitet sich in seiner Arbeit zunächst über die Reindarstellung des Iridiums, ein Punkt, der ja heute nicht mehr so viel Schwierigkeit bietet, da W. C. Heraeus in Hanau reine Platinmetalle bereit hat. Des weiteren gibt Birnbaum dann an, wie er zu einer löslichen Iridiumverbindung, bzw. zu seinem Ausgangsmaterial gelangt, und behandelt dann neben einigen anderen Verbindungen hauptsächlich anorganische Anlagerungsverbindungen des Iride- und Iridibromids.

1) Vergl. Dissertation von Birnbaum: Ueber die Bromverbindungen des Iridiums. Göttingen 1864.

Entsprechend dem Zuge der Zeit, zu spezialisieren, mußte auch ich mich darauf beschränken, neben einer Nachprüfung der Angaben über Aufschließen von Iridium und Darstellung von Irideoxyd nur Verbindungen des Iridebromids näher zu untersuchen.

A. Ueber Hexabromoirideate des Ammoniums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums.

Zunächst wurde studiert das Verhalten des Broms gegen metallisches Iridium. Es zeigte sich, daß einerseits die beiden Elemente sich nicht direkt zu einer löslichen Verbindung vereinigen lassen, und daß andererseits auch ein Gemenge von Iridium und Natriumbromid oder Kaliumbromid durch Glühen in trockenem oder feuchtem Bromstrom nur spurenweise in wasserlösliche Form zu bringen ist.

So verrieb ich einen Teil Iridium mit drei Teilen Kalium- bzw. Natriumbromid in einer Achatschale und erhitzte das Gemenge im Bromstrome, aber erst nach vierstündigem Erhitzen sinterte die Masse zusammen, ohne zu schmelzen. In Wasser, dem etwas Bromwasserstoffsäure beigemengt war, löste sie sich nur spurenweise.

Auch bei anderen Mischungsverhältnissen, so bei einem Teil Iridium auf fünf Teile Natrium- oder Kaliumbromid, ergab sich dasselbe Resultat: Bei Rotglut schmolz die Masse, lieferte aber beim Behandeln mit Wasser und Bromwasserstoffsäure wieder nur eine schwach violette Lösung, die sich ebenfalls bald unter Abscheidung von Iridium zersetzte. Auch wenn Brom im Kohlendioxydstrom übergetrieben wurde, bekam man kein besseres Resultat.

Dadurch sind die Beobachtungen von Birnbaum bestätigt worden.

Nach diesen Mißerfolgen bemühte ich mich, eine Iridiumbromverbindung in Form von Iridebromid darzustellen.

Birnbaum hat, wie oben erwähnt wurde, schon gefunden, daß Iridehydroxyd von heißer Bromwasserstoffsäure zu einer violettstichig blauen Flüssigkeit aufgenommen wird. In dieser Flüssigkeit vermutet er die Anwesenheit des Bromids.

Diese Vermutung hat sich durch unsere Versuche als Tatsache erwiesen: Frisch gefälltes Hydroxyd, das wir nach den Angaben von Lothar Wöhler und W. Witzmann[1]) aus Natriumhexachloroirideat oder Iridechlorid bereiteten, löst sich in heißer[2]) Bromwasserstoffsäure zu einer prächtig blauen Flüssigkeit auf, die bei länger fortgesetztem Erwärmen und schneller beim Kochen zunächst eine blauviolette Farbe annimmt, dann Brom abspaltet und sich dabei grünlich färbt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die blauviolette Färbung von einer bereits eingetretenen, geringfügigen Zersetzung des Bromids herrührt, wobei das abgespaltene Brom vorläufig noch in der Flüssigkeit gelöst bleibt, denn auch eine reine Bromidlösung nimmt auf Zusatz von Brom diesen violetten Farbenton an. Vollständige Reduktion unter Grünfärbung der Lösung erfordert energisches Kochen.

Die gleiche Zersetzung wie durch Hitze erfährt die Lösung des Bromids auch beim Einengen über Schwefelsäure oder anderen Trockenmitteln im Vakuum, sodaß die Isolierung des Bromids im Gegensatz zu der des Chlorids nicht gelingt. Daß aber die frisch bereitete, rein blaue Lösung tatsächlich das Bromid und zwar in Form von $H_2 Ir Br_6$ enthält, ergibt sich daraus, daß wir durch Alkalibromidlösungen aus ihr die entsprechenden Hexabromo-

1) Z. anorg. Chem. **57**, 323 [1908].

2) Auch kalte Bromwasserstoffsäure färbt sich in Berührung mit dem Hydroxyd blau; ob hier ebenfalls eine kolloide Lösung vorliegt, als welche Wöhler und Witzmann die aus Hydroxyd und kalter Chlorwasserstoffsäure entstehende blaue Flüssigkeit erklären, ist noch nicht untersucht.

irideate und zwar in analysenreinem Zustande ausfällen konnten.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß dieses Verfahren außerordentlich umständlich ist. Abgesehen davon, daß man zunächst Natriumhexachloroirideat oder Iridechlorid rein darstellen muß, daß die Gewinnung des Hydroxyds infolge der von Wöhler und Witzmann mitgeteilten Eigenschaften mit Schwierigkeit verknüpft ist und nur geringe Ausbeute liefert, verliert vor allen Dingen das Hxdroxyd beim Altern die Fähigkeit, sich in Bromwasserstoffsäure glatt und vollständig zu lösen.

Wir sind nun schließlich auf die Idee gekommen, das Bromid auf folgendem Wege zu gewinnen:

Versetzt man eine Lösung von Iridechlorid, die sich ja relativ leicht rein gewinnen läßt, mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so bemerkt man zunächst nichts. Beim Erwärmen aber schlägt die ursprünglich rotbraune Farbe der Flüssigkeit schnell in Tiefblau um. Jetzt ist Iridebromid gebildet.

Zur Reinigung des Iridebromids verfährt man vorteilhaft so, daß man die Bromidlösung mehrere Male mit konzentrierter, etwas Brom enthaltenden Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade abraucht und den Rückstand mit heißer, mäßig verdünnter Bromwasserstoffsäure aufnimmt. Man erhält so eine klare Lösung, die aber naturgemäß nur wenig Tetrabromid enthält. Man läßt deshalb auf die filtrierte Flüssigkeit während des Erkaltens Bromdampf fließen und erhält so eine violettblaue Lösung, die jedoch, sobald das überschüssige Brom bei gewöhnlicher Temperatur entfernt worden ist, eine prachtvolle, rein blaue Farbe besitzt und alle Eigenschaften der oben erwähnten, aus Hydroxyd bereiteten Bromidlösung besitzt. Auch sie enthält das Bromid als H_2IrBr_6, denn Alkalibromide fällen aus ihr reine Bromosalze.

Auch dieses Verfahren schien uns noch zu umständlich zu sein. Wir wandten uns deshalb nach und nach

dazu, die Versuche von Birnbaum zu kontrollieren. Wir waren überrascht, auf wie einfache Weise man so zu den gewünschten Anlagerungsverbindungen gelangt.

Vermischt man eine konzentrierte Alkalibromidlösung bei Wasserbadtemperatur mit Iridechlorid so, daß man das Chlorid langsam zutropfen läßt, so findet man, daß die ursprünglich braune Farbe des Gemisches schnell in ein schmutziges Grün und dann in prachtvolles Blau umschlägt. Ist dieser Punkt erreicht, so scheiden sich beim Abkühlen die Bromosalze in Gestalt kleiner, tiefblauschwarz gefärbter Krystalle aus. Birnbaum hat das Kaliumsalz aus heißem Wasser, die Ammoniumverbindungen aus kaltem Wasser umkrystallisiert. Wir halten es aber für besser, die Salze in der nötigen Menge verdünnter Bromwasserstoffsäure zu lösen und auf das Filtrat während des Erkaltens Bromdampf fließen zu lassen, um jegliche Zersetzung zu vermeiden. Nach einmaliger derartiger Behandlung sind die Produkte analysenrein.

Es schien nun außerordentlich interessant nachzusehen, ob bei der Umkehrung der soeben geschilderten Reaktion, d. h. bei der Einwirkung von Alkalibromidlösung auf überschüssiges Iridechlorid nicht zunächst Hexachloroirideate gebildet würden, wie theoretisch vorauszusehen war.

Das ist tatsächlich der Fall: Läßt man die kalt gesättigte Lösung des Alkalibromids zu einer mit der nötigen Menge verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung von Iridechlorid hinzutropfen, so scheidet sich, während etwas Brom entweicht, das man deutlich riechen kann, augenblicklich ein tiefroter mikrokrystallinischer Niederschlag ab, der wie zahlreiche Analysen zeigten, aus dem betreffenden Chlorosalz besteht. Wir haben die Zusammensetzung aller dieser Produkte nicht allein durch die Analyse, sondern auch durch krystallographische Untersuchung mit den Hexachloroirideaten, die A. Gutbier und F. Lindner auf anderen Wegen erhalten haben, identifiziert.

Die so dargestellten rohen Chlorosalze werden nun von heißer verdünnter Bromwasserstoffsäure je nach der Natur der einzelnen Verbindungen langsam oder schnell gelöst. Zunächst bleibt die charakteristische rotbraune Farbe des $IrCl_6''$=Jons einige Zeit lang erhalten. Bei längerem Stehen oder schneller beim Kochen verblaßt aber die Farbe der Flüssigkeit nach Gelb, schlägt dann plötzlich in Grün um und geht hierauf sofort in ein prachtvolles Blau über. Gleichzeitig tritt schwach der Geruch nach Brom auf. Beim Abkühlen scheiden sich die Bromosalze in krystallisierter Form, aber wie die Analysenresultate zeigten, in nicht ganz reinem Zustande aus. Die mikroskopische Untersuchung derartiger Produkte lehrt, daß infolge des notwendig länger fortgesetzten Kochens teilweise Reduktion eingetreten ist; denn man findet neben den tiefblauschwarzen Krystallen der Bromoirideate auch hellolivengrüne Krystalle von Bromoiridiaten vor.

Die Reindarstellung der Hexabromoirideate bietet aber gar keine Schwierigkeit, wenn man sich des oben kurz erwähnten Verfahrens bedient, das A. Gutbier zur Entdeckung der Hexabromopalladeate und Hexabromoruthenate geführt hatte.[1]) Man braucht nur die Krystalle in heißer verdünnter Bromwasserstoffsäure zu lösen und auf das Filtrat während des Erkaltens Bromdampf fließen zu lassen, um einheitliche Krystallisationen zu erzielen.

Die nach den verschiedenen Verfahren dargestellten und umkrystallisierten Bromosalze erwiesen sich als identisch.

Sie stellen kleine, aber gut ausgebildete tiefblauschwarze und lebhaft glänzende Krystalle dar, die beim Zerreiben dunkelblaue Pulver liefern und schon von kaltem Wasser mit prächtig blauer Farbe gelöst werden. Die wässrigen Lösungen sind nur bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Sie zersetzen sich in der Wärme teilweise unter

1) Ber. **38**, 2385 u. 3869 [1905]; **39**, 2716 u. 4134 [1906]; **40**, 690 [1907].

Abspaltung von Brom und liefern dann beim Erkalten das oben besprochene Gemisch. Gegenwart von Bromwasserstoffsäure erhöht die Haltbarkeit dieser Flüssigkeiten. Aus Brom und Bromwasserstoff enthaltenden Lösungen lassen sich beim Einengen bei gewöhnlicher Temperatur manchmal größere Krystalle erhalten. Im allgemeinen sind die Bromosalze leichter löslich als die entsprechenden Chloroverbindungen.

Die Hexabromoirideate sind abgesehen von minimalen Spuren von Feuchtigkeit, die auch von den lufttrockenen Pulvern mit großer Hartnäckigkeit zurückgehalten werden, wasserfrei und luftbeständig. Sie werden schon bei gelindem Erwärmen unter Entweichen von Bromdämpfen zersetzt und ähneln in ihrem ganzen Verhalten den Bromopalladeaten und -rutheneaten. Wie bei diesen konnten auch bei den vorliegenden Iridiumverbindungen physikalisch-chemische Untersuchungen wegen der Leichtzersetzlichkeit der Substanzen in wässriger Lösung nicht mit Erfolg durchgeführt werden. Analysiert wurden die umkrystallisierten, zu einem feinen Pulver zerriebenen und lufttrockenen Verbindungen nach folgendem Verfahren:

Man wog die Substanz in ein tariertes Porzellanschiffchen ein, brachte dieses in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, das mit den Reinigungs- und Trocknungsapparaten eines Wasserstoff- und Kohlendioxydentwicklers verbunden war, und verdrängte die Luft durch Wasserstoff. Dann erhitzte man die Substanz bis zur vollständigen Zersetzung in diesem Gase, ließ dann unter sauerstoffreiem Kohlendioxyd abkühlen, wusch das Alkalibromid aus dem zersetzten Produkte aus, filtrierte das Iridium auf ein quantitatives Filter und trocknete beides bei 105°. Das vom Niederschlage befreite Filter wurde im gewogenen Rosetiegel verascht, die Filterasche mit dem Metall vereint im Wasserstoffstrom erhitzt und im Kohlendioxydstrome abgekühlt.

Die krystallographische Untersuchung dieser Verbindungen führte ich im mineralogisch-geologischen Institute der hiesigen Universität aus. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. H. Lenk, der die Güte hatte, die Untersuchungen zu leiten, für die mir immer gewährte liebenswürdige Unterstützung den verbindlichsten Dank auszusprechen.

Experimentelles.

A. Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial diente chemisch reines Iridium, das von W. C. Heraeus in Hanau für eine von Herrn Prof. Dr. A. Gutbier mit mehreren Mitarbeitern in Angriff genommene Atomgewichtsbestimmung besonders gereinigt und dargestellt war. Eine Mitteilung über den Reinheitsgrad dieses Materials hat sich Herr Prof. Dr. A. Gutbier, der es persönlich untersucht hat, vorbehalten. An dieser Stelle kann ich daher nur angeben, daß das Material außer Iridium keine anderen Metalle enthielt.

Die Darstellung des Iridechlorids erfolgte nach den Angaben von F. Lindner.[1])

Um Komplikationen jeder Art zu vermeiden, wurde als Lösungsmittel bezw. Verdünnungsmittel verdünnte Chlorwasserstoffsäure gewählt.

B. Hexachloroirideate.

1) Ammoniumhexachloroirideat. $(NH_4)_2IrCl_6$.

Versetzt man die Chloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur tropfenweise mit einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von Ammoniumbromid, so scheidet sich augenblicklich, während etwas Brom entweicht, ein braunroter Niederschlag aus. Die überstehende Flüssigkeit ist schließlich wasserhell. Das Reaktionsprodukt läßt sich infolge seiner krystallinischen Beschaffenheit bequem filtrieren und

1) Vergl. dessen Dissertation Erlangen 1909.

stellt nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und lufttrocken ein Netzwerk von braunroten Nadeln dar, die unter dem Mikroskope das Licht mit roter Farbe durchlassen und sich als reguläre Oktaëder erweisen.

0,0437 g Sbst. : 0,0191 g Ir.
$N_2H_8IrCl_6$. Ber. Ir 43,69 . Gef. Ir 43,71.

Die Verbindung liefert beim Zerreiben ein tiefrotes Pulver, das, schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure in tiefschwarzroten, fast schwarzen, stark lichtbrechenden regulären Oktaëdern krystallisiert.

2) Kaliumhexachloroirideat. K_2IrCl_6.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt wie die des Ammoniumsalzes. Der sich direkt ausscheidende Niederschlag mußte zur Reinigung aus Wasser umkrystallisiert werden. Er wurde in Form schwarzbrauner Spieße rein gewonnen; bei langsam erfolgender Krystallisation entstehen ebenso gefärbte schwach lichtbrechende Oktaëder.

0,0423 g Sbst. : 0,0170 g Ir.
K_2IrCl_6 . Ber. Ir 39,89 . Gef. Ir 40,18.

Beim Zerreiben liefert es ein rotes Pulver, das aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure umkrystallisiert kleine, stark lichtbrechende, tiefschwarzrote reguläre Oktaëder bildet.

3) Rubidiumhexachloroirideat. Rb_2IrCl_6.

Wird wie das Ammonium- und Kaliumsalz erhalten und stellt einen tiefroten schleimigen Niederschlag dar; dieser wird mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschen. Beim Trocknen an der Luft färbt er sich braunrot und zerfällt in kleine verzweigte Nadeln, die unter dem Mikroskope das Licht mit roter Farbe durchlassen und reguläres Aussehen besitzen.

0,0441 g Sbst. : 0,0150 g Ir. — 0,0473 g Sbst. : 0,0158 g Ir.
Rb_2IrCl_6 . Ber. Ir 33,48. Gef. Ir 34,01; 33,40.

Die Verbindung liefert beim Zerreiben ein rotes Pulver, das in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist und beim Umkrystallisieren aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure stark lichtbrechende, grünlichschwarze, reguläre Oktaëder ergibt.

4) Caesiumhexachloroirideat. Cs_2IrCl_6.

Die Darstellung dieses Salzes ist gleich der von den übrigen Verbindungen. Man erhält hierbei einen roten, sehr fein verteilten Niederschlag, der durch Auswaschen mit kaltem Wasser leicht gereinigt werden kann. Beim Trocknen an der Luft färbt sich das Pulver etwas dunkler. Man findet schließlich bräunlichrote, kleine Nadeln und Spieße vor, die sich unter dem Mikroskope als regulär erweisen.

0,0764 g Sbst. : 0,0220 g Ir. — 0,0660 g Sbst. : 0,0191 g Ir.
Cs_2IrCl_6. Ber. Ir 28,75. Gef. Ir 28,79; 28,94.

Beim Zerreiben erhält man ein rotes Pulver, das in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist und beim Umkrystallisieren aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure in grünlichschwarzen regulären Oktaëdern ausgeschieden wird.

C. Hexabromoirideate.

1) Ammoniumhexabromoirideat. $(NH_4)_2IrBr_6$.

a) Man löst das aus Iridechlorid- und Ammoniumbromidlösung entstehende rohe Chlorosalz in möglichst wenig verdünnter heißer Bromwasserstoffsäure und erhitzt die braunrote Lösung über freier Flamme. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst dunkelbraun, weiterhin grünlich und dann plötzlich prachtvoll blau. Man kühlt sehr kurze Zeit nach Eintritt des letzten Farbenumschlages schnell ab und erhält so eine reichliche Abscheidung von reinem Ammoniumsalz. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist olivengrün.

Der Niederschlag stellt prachtvoll glänzende, dunkelblauschwarze, gut ausgebildete Oktaëder vor, die sich in Wasser mit rein blauer Farbe auflösen.

0,0920 g Sbst. : 0,0254 g Ir. — 0,0885 g Sbst. : 0,0246 g Ir.
$N_2H_8IrBr_6$. Ber. Ir 27,25. Gef. Ir 27,61; 27,79.

Hat man verdünntere Lösungen angewandt und somit zur Erzielung der Abscheidung länger kochen müssen, so ist zum Teil in der Lösung Zersetzung eingetreten und der Niederschlag ist infolgedessen nicht ganz rein. Man krystallisiert ihn dann in der oben beschriebenen Weise um.

b) Ein Produkt von gleichen Eigenschaften wurde aus Iridebromid- und Ammoniumbromidlösung erhalten.

2) Kaliumhexabromoirideat. K_2IrBr_6.

a) Das rohe, aus Iridechlorid- und Kaliumbromidlösung bereitete Hexachloroirideat löst sich in verdünnter heißer Bromwasserstoffsäure schwieriger als die entsprechende Ammoniumverbindung. Erhitzt man die resultierende braunrote Lösung, so tritt zunächst wieder Farbenumschlag nach Grün und dann plötzlich nach Tiefblau ein, aber beim Abkühlen wird keine Krystallisation erhalten, da das Bromosalz in Bromwasserstoffsäure ziemlich leicht löslich ist. Man konzentriert daher die Flüssigkeit durch Abdampfen und krystallisiert das sich abscheidende Krystallgemisch aus verdünnter Bromwasserstoffsäure um, indem man während des Erkaltens Bromdampf auf das Filtrat fließen läßt.

Man gewinnt so kleine, dunkelblauschwarze Oktaëder und durch Oktaëder abgestumpfte Würfel, die sich in kaltem Wasser mit prächtig blauer Farbe lösen.

0,1701 g Sbst. : 0,0446 g Ir.
K_2IrBr_6 . Ber. Ir 25,71 . Gef. Ir 26,22.

Eine prachtvolle Krystallisation, bestehend aus gut ausgebildeten, an den geraden Enden manchmal Domen- und Pyramidenflächen zeigenden, gerade auslöschenden und zuweilen Einschlüsse von kleinen opaken Oktaëderchen aufweisenden rhombischen Prismen, wurde erhalten, als man die Brom enthaltende Lösung des Salzes in viel verdünnter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur der freiwilligen Verdunstung überließ.

b) Aus Iridebromid- und Kaliumbromidlösung entstehen dunkelblaue, mikrokrystallinische Pulver von sonst ganz gleichen Eigenschaften.

0,1309 g Sbst. : 0,0337 g Ir.
K_2IrBr_6 . Ber. Ir 25,71 . Gef. Ir 25,75.

3) Rubidiumhexabromoirideat. Rb_2IrBr_6.

a) Das Rubidiumchlorosalz, aus Iridechlorid- und Rubidiumbromidlösung frisch gefällt, ist in verdünnter Bromwasserstoffsäure auch bei Siedehitze außerordentlich schwer löslich. Kocht man die rotbraune Lösung einige Zeit, so färbt sie sich zunächst grün und dann tiefblau. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches scheidet sich nur eine geringe Menge von kleinen blauen Krystallen aus, während die Mutterlauge gelblichgrün ist. Man engt daher besser die blaue Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur reichlichen Krystallabscheidung ein, löst die Krystalle in wenig verdünnter heißer Bromwasserstoffsäure und behandelt das Filtrat während des Erkaltens in beschriebener Weise mit Bromdampf.

Man erhält so kleine, dunkelblauschwarze, glänzende Oktaëder und Würfel, die sich schon in kaltem Wasser sehr reichlich mit prachtvoll blauer Farbe lösen.

0,2020 g Sbst. : 0,0469 g Ir, 0,0670 g Rb_2SO_4.
Rb_2IrBr_6 . Ber. Ir 22,89. Ber. Rb 20,26.
Gef. Ir 23,22. Gef. Rb 21,23.

b) Aus Iridebromid- und Rubidiumbromidlösung scheidet sich ein dunkelblaues mikrokrystallinisches Pulver aus, das unter dem Mikroskope regulären Habitus schwach erkennen läßt, gleiche Eigenschaften wie die unter a) beschriebenen Krystalle besitzt und daher nicht noch einmal analysiert wurde.

4) Caesiumhexabromoirideat. Cs_2IrBr_6.

a) Auch das rohe Cäsiumhexachloroirideat, das man bei der Einwirkung von Cäsiumbromid auf Iridechlorid erhält, wird von heißer verdünnter Bromwasserstoffsäure

ziemlich schwierig aufgenommen. Die rotbraune Lösung färbt sich beim Kochen zunächst gelb, nimmt dann einen nach und nach dunkler werdenden Farbenton an, färbt sich später grünlich und schließlich tiefblau. Die Krystalle, welche aus der durch Abdampfen konzentrierten Flüssigkeit ausfallen, werden durch Umkrystallisieren in beschriebener Weise rein erhalten.

Man bekommt so prächtig glänzende, dunkelblauschwarze Oktaëder, die tafelig nach einer Oktaëderfläche und vielfach etwas verzerrt sind, und vereinzelte Würfel. Die Krystalle lösen sich schon in kaltem Wasser mit blauer Farbe auf.

0,1480 g Sbst. : 0,0303 g Ir.
Cs_2IrBr_6 . Ber. Ir 20,58 . Gef. Ir 20,47.

b) Dieselbe Verbindung entsteht wieder in Form eines dunkelblauen mikrokrystallinischen Pulvers aus Iridebromid- und Cäsiumbromidlösung.

B. Hexabromoirideate organischer Ammoniumverbindungen.

Im Anschluß an die unter A. mitgeteilten Versuche wurde das Verhalten der Bromide einiger organischer Ammoniumverbindungen gegen Iridechlorid studiert.

Läßt man derartige Bromidlösungen in eine mit der nötigen Menge verdünnter Chlorwasserstoffsäure angesetzte Iridechloridlösung eintropfen, so beobachtet man bei gewöhnlicher Temperatur denselben Vorgang wie bei der Einwirkung von Alkalibromiden. Es entweicht etwas Brom und gleichzeitig scheidet sich, ausgenommen in wenigen Fällen, in denen das Reaktionsprodukt zu leicht löslich ist, die entsprechende Chloroverbindung in Gestalt eines braunroten krystallinischen Niederschlages aus. Die so entstehenden Salze wurden auf Grund direkter Vergleichung analytischer und mikroskopischer Untersuchungen als iden-

tisch mit denjenigen erkannt, die A. Gutbier und F. Lindner aus Iridechlorid und den Chloriden der organischen Ammoniumverbindungen erhalten haben. Kocht man nun die rohen Chlorosalze mit verdünnter Bromwasserstoffsäure oder erhitzt man, was gleichbedeutend ist, die Iridechloridlösung während des Eintropfens von Bromid einer organischen Ammoniumverbindung zum Sieden, so färbt sich die ursprünglich rotbraune Flüssigkeit über Gelb grünlich und dann plötzlich tiefblau. In diesem Augenblicke ist die Umwandlung des Chlorosalzes in Hexabromoirideat beendet.

Die sich beim Abkühlen ausscheidenden Krystalle sind nicht einheitlich, da auch hier wie bei den Alkalihexabromoirideaten während des Kochens teilweise Reduktion eintritt. Man findet infolgedessen bei der mikroskopischen Untersuchung ein Gemenge von blau- und olivengrünen Krystallen und kann somit auch in diesen Fällen Umkrystallisieren aus verdünnter Bromwasserstoffsäure unter gleichzeitiger Einwirkung von Bromdampf auf das erkaltende Filtrat nicht entbehren. Infolge dieser unbedingt notwendigen Behandlungsweise ist die Zahl der überhaupt darstellbaren Anlagerungsverbindungen natürlich sehr beschränkt.

Verschiedene Kontrollversuche, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, zeigten, daß die gleichen Verbindungen auch durch direkte Vereinigung der Bromide mit Iridebromid bei Gegenwart von verdünnter Bromwasserstoffsäure wie auch nach dem Verfahren erhalten werden, das Birnbaum zur Gewinnung der Alkalisalze verwendete.

Die Bromosalze, über die ich im folgenden berichten will, stellen gut ausgebildete, tief dunkelblaue bis blauschwarze, lebhaft glänzende Krystalle dar, die beim Zerreiben dunkelblaue Pulver liefern und von Wasser wie von verdünnter Bromwasserstoffsäure zu prachtvoll blauen Flüssigkeiten gelöst werden.

Sie sind bei weitem nicht so beständig wie die Alkalibromosalze und vertragen vor allem länger andauernde

Belichtung nicht. Von sämtlichen bis jetzt hier dargestellten Bromosalzen von Platinmetallen haben sie sich, wie ich einer gütigen Privatmitteilung des Hr. Prof. Dr. A. Gutbier verdanke, als am leichtesten zersetzlich — sowohl für sich, als in Lösung — erwiesen.

Als Ausgangsmaterial diente die oben erwähnte Chloridlösung. Die Bromide wurden kurz vor dem Gebrauch aus den Lösungen der von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenen Basen und Bromwasserstoffsäure frisch bereitet.

Die Präparate wurden vor Licht geschützt an der Luft getrocknet und in der oben beschriebenen Weise der Analyse unterworfen.

Experimentelles.

A. Hexachloroirideate.

Die Darstellung dieser Chlorosalze erfolgte so, daß man zu dem in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelösten Iridechlorid bei gewöhnlicher Temperatur die Lösung des Bromids zutropfen ließ. Die sich ausscheidenden glänzenden Niederschläge wurden abfiltriert, mit kaltem Wasser gründlich gewaschen und an der Luft getrocknet.

1) Monomethylammoniumhexachloroirideat. $[CH_3NH_3]_2IrCl_6$.

Die Verbindung scheidet sich augenblicklich in Gestalt kleiner, lebhaft glänzender, braunroter Nadeln aus.

0,1008 g Sbst. : 0,0409 g Ir.

$C_2H_{12}N_2IrCl_6$. Ber. Ir 41,08 . Gef. Ir 40,57.

2) Dimethylammoniumhexachloroirideat. $[(CH_3)_2NH_2]_2IrCl_6$.

Das Produkt fällt erst nach längerem Stehen in Form kleiner, braunroter glänzender Nadeln aus, die aber immer mit dem Fällungsmittel verunreinigt sind. Die aus sehr stark konzentrierten Lösungen augenblicklich oder beim

Impfen erhaltenen kleinen Nadeln sind noch unreiner und daher gelblichbraun. Alle Präparate ließen sich durch Umkrystallisieren aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure leicht reinigen und wurden so in Gestalt kleiner, rotbrauner Krystalle von rhombischem Habitus gewonnen, die stark lichtbrechend waren.

3) **Trimethylammoniumhexachloroirideat.** $[(CH_3)_3NH]_2IrCl_6$.

Auch hier erfolgt erst nach längerem Stehen der vermischten Lösungen Abscheidung von kleinen zarten Nadeln, die erst nach dem Umkrystallisieren analysenrein waren.

4) **Monoaethylammoniumhexachloroirideat.** $[C_2H_5NH_3]_2IrCl_6$.

Dieses wird sofort in Gestalt prachtvoll glänzender, braunroter Blättchen ausgeschieden, die sich unter dem Mikroskope als ein Gemenge von kurzen Spießen und dicken Platten erwiesen.

0,0809 g Sbst. : 0,0313 g Ir.
$C_4H_{16}N_2IrCl_6$. Ber. Ir 38,77. Gef. Ir 38,69.

Das weiterhin dargestellte

5) **Diaethylammoniumhexachloroirideat.** $[(C_2H_5)_2NH_2]_2IrCl_6$

fiel aus den vermischten Lösungen nach einiger Zeit in Gestalt braunroter glänzender Nadeln aus. Sie erwiesen sich als sechseckige Platten und breite Spieße.

0,1852 g Sbst. : 0,0628 g Ir. — 0,1739 g Sbst. : 0,0595 g Ir.
$C_8H_{24}N_2IrCl_6$. Ber. Ir 34,85. Gef. Ir 33,90; 34,22.

6) **Triaethylammoniumhexachloroirideat.** $[(C_2H_5)_3NH]_2IrCl_6$.

Eine Abscheidung aus den vermischten Lösungen konnte nur durch Impfen erzielt werden. Die kleinen Nadeln waren mit dem Fällungsmittel stark verunreinigt, so daß sie nur durch Umkrystallisieren analysenrein erhalten werden konnten.

7) **Normalpropylammoniumhexachloroirideat.** $[C_3H_7NH_3]_2IrCl_6$.

Es scheidet sich aus den Komponenten sofort in Gestalt glänzender, braunroter Nadeln aus.

0,0985 g Sbst. : 0,0355 g Ir.
$C_6H_{20}N_2IrCl_6$. Ber. Ir 36,71. Gef. Ir 36,04.

8) **Isopropylammoniumhexachloroirideat.** $[C_3H_7NH_3]_2IrCl_6$.

Die Abscheidung erfolgt in derselben Gestalt wie unter 7) beschrieben.

0,1120 g Sbst. : 0,0408 g Ir.
$C_6H_{20}N_2IrCl_6$. Ber. Ir 36,71 . Gef. Ir 36,43.

9) **Normalbutylammoniumhexachloroirideat.** $[C_4H_9NH_3]_2IrCl_6$.

Scheidet sich sogleich als glänzender, aus dunkelbraunroten Blättchen bestehender Niederschlag aus.

0,0890 g Sbst. : 0,0307 g Ir.
$C_8H_{24}N_2IrCl_6$. Ber. Ir 34,85 . Gef. Ir 34,49.

10) **Isobutylammoniumhexachloroirideat.** $[C_4H_9NH_3]_2IrCl_6$.

Die Ausscheidung erfolgt ganz genau wie oben; sofort fällt ein lebhaft glänzender, braunroter Niederschlag aus.

0,0953 g Sbst. : 0,0327 g Ir.
$C_8H_{24}N_2IrCl_6$. Ber. Ir 34,85 . Gef. Ir 34,31.

11) **Aethylendiammoniumhexachloroirideat.** $[C_2H_4N_2H_6]IrCl_6$.

Aus den Lösungen der Komponenten scheiden sich augenblicklich braunrote, glänzende Spieße und Nadeln aus, die in Wasser sehr schwer löslich sind.

0,1668 g Sbst. : 0,0674 g Ir. — 0,1023 g Sbst. : 0,0417 g Ir.
$C_2H_{10}N_2IrCl_6$. Ber. Ir 41,26 . Gef. Ir 40,41; 40,76.

12) **Propylendiammoniumhexachloroirideat.** $[C_3H_6N_2H_6]IrCl_6$.

Auch der hier entstehende glänzende rotbraune Niederschlag ist in Wasser schwer löslich; die kleinen Krystalle erweisen sich unter dem Mikroskope als kurze und breite Spieße.

0,0909 g Sbst. : 0,0359 g Ir.
$C_3H_{12}N_2IrCl_6$. Ber. Ir 40,06 . Gef. Ir 39,49.

13) Pyridiniumhexachloroirideat. $[C_5H_5NH]_2IrCl_6$.

Scheidet sich augenblicklich in Form kleiner, glänzender und rotbrauner Nadeln aus.

0,1026 g Sbst. : 00347 g Ir.

$C_{10}H_{12}N_2IrCl_6$. Ber. Ir 34,11 . Gef. Ir 33,82.

14) a-Picoliniumhexachloroirideat. $[C_5H_4CH_3NH]_2IrCl_6$.

Dieses wird nur aus stark konzentrierter Iridechloridlösung direkt und zwar in Form von braunroten zarten Nädelchen erhalten.

0,0988 g Sbst. : 0,0318 g Ir.

$C_{12}H_{16}N_2IrCl_6$. Ber. Ir 32,50 . Gef. Ir 32,18.

15) Chinoliniumhexachloroirideat. $[C_9H_7NH]_2IrCl_6$.

Die direkt erhaltene rote und schleimige Abscheidung ist genau wie die aus Iridechlorid und Chinoliniumchlorid entstehende sehr unrein. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünnter Chorwasserstoffsäure erhält man schwarze, opake, schimmernde Prismen von monoklinem Habitus oder winzige braunrote Nädelchen.

16) Benzylammoniumhexachloroirideat. $[C_6H_5CH_2NH_3]_2IrCl_6$.

Der augenblicklich ausfallende Niederschlag besteht aus dunkelbraunroten, lebhaft glänzenden Blättchen, ist aber stark mit dem Fällungsmittel verunreinigt und kann nur durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure rein erhalten werden.

B. Hexabromoirideate.

Die Salze wurden in der oben beschriebenen Weise dargestellt. Alle folgenden Angaben beziehen sich auf die aus verdünnter Bromwasserstoffsäure unter Einwirkung von Bromdampf umkrystallisierten Präparate.

1) Monomethylammoniumhexabromoirideat. $[CH_3NH_3]_2IrBr_6$.

Man erhält prachtvoll glänzende, dunkelblauschwarze Krystalle. Zwei verschiedene Krystallisationen wurden

untersucht. Die erste bestehend aus größeren, sechsseitigen, dunkelblau durchscheinenden Täfelchen, auf denen winzig kleine Oktaëder mit metallischem Glanz und vom Habitus des Rubidium- und Cäsiumhexabromoirideates sitzen. Doppelbrechung war nicht nachzuweisen.

Die zweite Krystallisation bestehend aus kleinen, teilweise verzerrten regulären Oktaëdern, frei und aufsitzend.

0,1791 g Sbst. : 0,0470 g Ir.
$C_2H_{12}N_2IrBr_6$. Ber. Ir 26,21 . Gef. Ir 26,24.

2) Dimethylammoniumhexabromoirideat. $[(CH_3)_2NH_2]_2IrBr_6$.

Es wurde in dunkelblauen glänzenden Nadeln gewonnen. Die Präparate ließen sich krystallographisch mit Sicherheit nicht definieren, sind aber wahrscheinlich rhombisch. Sie sind feinfaserig, lassen unter dem Mikroskop das Licht mit blauer Farbe durch und zeigen Doppelbrechung.

0,1620 g Sbst. : 0,0407 g Ir.
$C_4H_{16}N_2IrBr_6$. Ber. Ir 25,25 . Gef. Ir 25,12.

3) Trimethylammoniumhexabromoirideat. $[(CH_3)_3NH]_2IrBr_6$.

Trotz vielfach geänderter Versuchsbedingungen wurden immer nur sehr kleine, krystallographisch nicht definierbare, glänzende und dunkelblaue Spieße und Nädelchen erhalten.

0,1611 g Sbst. : 0,0381 g Ir — 0,0426 g Sbst. : 0,0097 g Ir.
$C_6H_{20}N_2IrBr_6$. Ber. Ir 24,35 . Gef. Ir 23,65 ; 23,01.

4) Monoaethylammoniumhexabromoirideat. $[C_2H_5NH_3]_2IrBr_6$.

Bildet prachtvoll glänzende, dunkelblauschwarze Blättchen. Die Krystalle lassen das Licht mit blauer Farbe durchscheinen, zeigen keine Doppelbrechung, weisen vereinzelte oktaëdrische Flächen auf und sind regulär.

Eine zweite Krystallisation lieferte sechsseitige Blättchen mit einem Kantenwinkel von 120°.

0,2281 g Sbst. : 0,0584 g Ir.
$C_4H_{16}N_2IrBr_6$. Ber. Ir 25,25 . Gef. Ir 25,60.

5) Diaethylammoniumhexabromoirideat. $[(C_2H_5)_2NH_2]IrBr_6$.

Gewonnen wurden lebhaft glänzende, tief blauschwarze Krystalle, die sich als gedrungene monokline Prismen erwiesen, Doppelbrechung zeigen und das Licht mit indigoblauer Farbe durchscheinen lassen.

0,2655 g Sbst.: 0,0626 g Ir.

$C_8H_{24}N_2IrBr_6$. Ber. Ir 23,52 . Gef. Ir 23,57.

6) Triaethylammoniumhexabromoirideat. $[(C_2H_5)_3NH]_2IrBr_6$.

Wird in Gestalt prachtvoll glänzender, dunkelblauschwarzer, aber ziemlich undeutlich entwickelter Krystalle (Platten) erhalten, die vielleicht monoklin sind.

0,2366 g Sbst. : 0,0530 g Ir.

$C_{12}H_{32}N_2IrBr_6$. Ber. Ir 22,02 . Gef. Ir 22,40.

7) Normalpropylammoniumhexabromoirideat. $[C_3H_7NH_3]_2IrBr_6$.

Das Salz stellt lebhaft glänzende, tiefblauschwarze sechsseitige Plättchen dar, die Doppelbrechung aufweisen.

0,1387 g Sbst. : 0,0330 g Ir.

$C_6H_{20}N_2IrBr_6$. Ber. Ir 24,35 . Gef. Ir 23,79.

Die Reindarstellung des Dipropylammoniumhexachloroirideates hatte große Schwierigkeiten bereitet; die gleiche Erscheinung trat auch auf, als wir hier das entsprechende Bromosalz zu gewinnen suchten. Es war trotz aller Bemühungen rein nicht darzustellen.

8) Isopropylammoniumhexabromoirideat. $[C_3H_7NH_3]_2IrBr_6$.

Man erhält tief dunkelblaue, glänzende, zarte Nadeln, die krystallographisch undefinierbar sind.

0,1060 g Sbst. : 0,0260 g Ir. — 0,1822 g. Sbst. : 0,0441 g Ir.

$C_6H_{20}N_2IrBr_6$. Ber. Ir 24,35 . Gef. Ir 24,52 ; 24,20.

9) Normalbutylammoniumhexabromoirideat. $[C_4H_9NH_3]_2IrBr_6$.

Die lebhaft glänzenden, dunkelblauen Krystalle zeigen die Gestalt langgestreckter, sechsseitiger Täfelchen.

0,2020 g Sbst. : 0,0477 g Ir.

$C_8H_{24}N_2IrBr_6$. Ber. Ir 23,52 . Gef. Ir 23,61.

10) **Isobutylammoniumhexabromoirideat.** $[C_4H_9NH_3]_2IrBr_6$.

Stellt dunkelblaue, glänzende Platten, dicke Spieße und flache Prismen dar. Gypsähnliche Zwillinge lassen monoklines System vermuten.

0,2178 g Sbst : 0,0505 g Ir.
$C_8H_{24}N_2IrBr_6$. Ber. Ir 23,52 . Gef. Ir 23,18.

11) **Aethylendiammoniumhexabromoirideat.** $[C_2H_4N_2H_6]IrBr_6$.

Die erste Krystallisation lieferte prachtvoll glänzende, tiefblauschwarze, würfelähnliche Krystalle. Eine zweite Krystallisation bestand aus gedrungenen Prismen von rhombendodekaëdrischem Habitus.

0,3445 g Sbst. : 0,0923 g Ir.
$C_2H_{10}N_2IrBr_6$. Ber. Ir 26,28 . Gef. Ir 26,79.

12) **Propylendiammoniumhexabromoirideat.** $[C_3H_6N_2H_6]IrBr_6$.

Es bildet stark glänzende, tief blauschwarze kleine Krystalle, die sich unter dem Mikroskope ebenfalls als gedrungene Prismen von rhombendodekaëdrischem Habitus erweisen.

0,2664 g Sbst. : 0,0699 g Ir.
$C_3H_{12}N_2IrBr_6$. Ber. Ir 25,79 . Gef. Ir 26,23.

13) **Pyridiniumhexabromoirideat.** $[C_5H_5NH]_2IrBr_6$.

Wird in prachtvoll glänzenden, tief blauschwarzen Plättchen erhalten. Bei mikroskopischer Betrachtung erkennt man doppelbrechende, tiefblau durchscheinende Krystallschüppchen, die hin und wieder sechsseitigen Umriß aufweisen.

0,1780 g Sbst. : 0,0428 g Ir. — 0,2499 g Sbst. : 0,0585 g Ir.
$C_{10}H_{12}N_2IrBr_6$. Ber. Ir 23,19 . Gef. Ir 24,04 ; 23,41.

14) **a-Picoliniumhexabromoirideat.** $[C_5H_4CH_3NH]_2IrBr_6$.

Erhalten wurden glänzende, tief blauschwarze kleine Krystalle, die unter dem Mikroskope sechsseitigen Umriß zeigen, doppelbrechend sind und das Licht mit tiefblauer Farbe durchlassen. Eine zweite Krystallisation lieferte bis vier Millimeter Durchmesser besitzende sechsseitige, wahr-

scheinlich monokline Krystalltäfelchen mit rauher Oberfläche.

0,2125 g Sbst. : 0,0475 g Ir.
$C_{12}H_{16}N_2IrBr_6$. Ber. Ir 22,43 . Gef. Ir 22,35.

15) Chinoliniumhexabromoirideat. $[C_9H_7NH]_2IrBr_6$.

Stellt ein dunkelblauschwarzes, glänzendes, aus kleinen Nädelchen bestehendes Krystallpulver dar, das mikroskopisch nicht definierbar ist.

0,1080 g Sbst. : 0,0217 g Ir.
$C_{18}H_{16}N_2IrBr_6$. Ber. Ir 20,70 ; Gef. Ir 20,10.

16) Benzylammoniumhexabromoirideat. $[C_6H_5CH_2NH_3]_2IrBr_6$.

Wurde in prachtvoll glänzenden, tiefblauschwarzen Krystallen erhalten. Die erste Krystallisation bestand aus verhältnismäßig stark durchscheinenden, sechsseitigen Krystallschüppchen mit deutlicher Doppelbrechung. Eine zweite Krystallisation lieferte an den Kanten tiefindigoblau durchscheinende, sechsseitige Blättchen mit schwacher Doppelbrechung. Korrespondierende Winkel 61°40′ bis 62°.

0,0926 g Sbst. : 0,0205 g Ir.
$C_{14}H_{20}N_2IrBr_6$. Ber. Ir 21,72 . Gef. Ir 22,13.

Die vorliegende Abhandlung wurde im chemischen Universitätslaboratorium zu Erlangen ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Gutbier

auch an dieser Stelle nochmals herzlichst für die liebenswürdige Anleitung und jederzeit gewährte Unterstützung zu danken, ist mir ein lebhaftes Bedürfnis.

Ich, Balthasar Michael Rieß, wurde am 22. Januar 1886 in Lauf a. Peg. in Bayern als der Sohn des Brauereibesitzers Johann Michael Rieß † und seiner Ehefrau Käthe, geb. Rupprecht, geboren und bin protestantischer Konfession. Nach $4^1/_2$jährigem Besuch der Volksschule zu Lauf besuchte ich 9 Jahre das Gymnasium zu Hof. Nach Absolvierung desselben im Jahre 1905 widmete ich mich dem juristischem Studium. Während des ersten und zweiten Semesters diente ich beim 19. Inf.-Reg. in Erlangen; im dritten Semester vertauschte ich das juristische Studium gegen das der Chemie und Naturwissenschaften. Im Okt. 1909 legte ich in München die Lehramtsprüfung für den Unterricht in Chemie ab. Am 8. Dezember 1909 unterzog ich mich nach Ablegung der Verbandsexamina zu Erlangen der Promotionsprüfung.